

十年来放射化学分析的若干进展

罗文宗

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文综述了近十多年来放射化学分析在裂变产额测定, 核燃料燃耗测定, 超铀元素分离和分析以及环境放射性分析方面的研究进展。

关键词 放射化学分析, 裂变产额测定, 燃耗测定, 超铀元素分析, 环境放射性分析。

一、引言

放射化学分析在实践中得到不断发展, 内容十分广泛^[1-3]。一般它包括活化分析、同位素稀释分析、示踪剂及其应用研究以及同位素测定年代等。就其应用范畴来说, 还应包括下列重要领域: 裂变产额测定、核燃料燃耗测定、超铀元素分析、环境放射性分析、亚化学计量分析、放射免疫分析、穆斯堡尔谱学及固体径迹探测器等。

关于放射化学分析的评论, 可以参考Analytical Chemistry期刊, 该刊物每两年“评论”一次, 评论的题目是“核和放射化学分析”。在每年日本《分析(日文)》期刊的第12期中都刊登有一览表^[4], 记载着十年来各类分析方法的评论, 也包括放射化学分析的评论。关于放射化学分析的研究工作, 可以着重参考 Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry期刊。

关于亚化学计量分析^[3,5]、放射免疫分析^[6-8]、穆斯堡尔谱学^[9-11]和固体径迹探测器^[3,12]各个方面, 可以参考所引用的评论。关于活化分析, 本刊已有专文评论。本文仅对裂变产额测定、核燃料燃耗测定、超铀元素分析和环境放射性分析作一概括的综述。

二、裂变产额的测定

裂变产额是一组重要的核参数, 它不仅对核结构和核裂变机制的研究有理论上的意义, 而且对反应堆设计和运转、核燃料后处理、防护设计以及燃耗测定等都有重要的实际应用价值。核燃料的燃耗测定就是以裂变产额质量分布曲线峰上的核素作为监测体的, 在积累大量的数据和资料的同时, 相应地发展了各种测量和测定方法。随着快中子增殖堆的发展, 要求准确地测定核燃料的燃耗, 因此, 要求研究裂变产额与中子能量之间的关系。现将我国所做的这方面研究工作列入表1, 工作中测得的值都与国外文献值很好地进行了比较。

1989年6月13日收到

表1 裂变产额测定的研究工作

裂变核素	各种能量中子	测定项目	文献
^{235}U	14.9MeV中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{147}Nd 绝对累计产额	[13]
^{235}U	14.7MeV中子	放化法测定 ^{82}Br , ^{132}I , ^{136}Cs , ^{140}La 独立产额; ^{95}Zr , ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{131}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I , ^{138}Cs , ^{142}La 累计产额; 电荷分布	[14]
^{235}U	14MeV中子	放化组分分离- γ 能谱法测定 ^{93}Y , ^{143}Ce , ^{142}La , ^{143}Ce , ^{144}Ce , ^{145}Pr , ^{147}Nd , ^{148}Nd , ^{149}Pm , ^{151}Pm , ^{153}Sm , ^{156}Sm , ^{156}Eu , ^{157}Eu 裂变产额	[15]
^{235}U	8.3MeV中子	放化法和Ge(Li) γ 能谱法测定从 ^8Br 至 ^{161}Tb 共46个质量链产额和2个累计产额, 其中41个为绝对测量; 质量分布	[16]
^{235}U	5MeV中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{140}Ba , ^{143}Ce , ^{147}Nd 累计产额	[17]
^{235}U	3MeV中子	放化法和Ge(Li) γ 能谱法测定38个素护产额, 其中 $^{86\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{101}Tc , ^{126}Sn , ^{128}Sb , ^{138}Cs , ^{153}Sm , ^{161}Tb 的产额未见文献报道; 质量分布	[18]
^{235}U	裂变谱中子	放化法和Ge(Li) γ 能谱法测定38个质量链的产额	[19]
^{235}U	14.9MeV中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{143}Ce , ^{144}Ce , ^{140}Ba , ^{147}Nd 裂变产额	[20]
^{235}U	热中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{144}Ce 绝对累计产额	[21]
^{235}U	裂变谱中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{147}Nd 绝对累计产额	[21]
^{235}U	裂变谱中子	放化法测定了56个核素的产额, 其中25个的产额, 未见文献报道	[22]
^{235}U	^{252}Cf 自发裂变中子	放化法测定 ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{147}Nd 累计产额	[23]
^{252}Cf	^{252}Cf 自发裂变中子	放化法测定35个质量链的绝对产额	[24]

为了配合裂变产额测定, 还研究了裂变产额数据的自动存贮、检索和评价^[25]; 研制了电喷射制备 4π 薄膜的装置^[26], 报道了 4π 薄膜源的制备^[27-29]。

三、核燃料燃耗的测定

为了提高动力堆运转的经济性和进行辐照核燃料的各种试验, 要求测定核燃料的燃耗。关于燃耗测定, 过去已经作了很好的评述^[30]。

对于燃耗测定, 美国ASTM标准采用四种破坏分析方法^[31]: 铀燃料中裂变的原子百分数的测定(E219-80(85)), ^{137}Cs 的放化法测定(E320-79(85)) U, Pu同位素质谱分析(E244-80(85)), ^{148}Nd 同位素稀释质谱法(E321-79(85))。

朱荣保等^[32]研究了由 ^{137}Cs , ^{144}Ce 和 ^{148}Nd 为监测体测定燃耗中的辐照史校正方法。对于辐照天然铀的浅燃耗测定, 通常采用 ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{148}Nd 为燃料监测体。在浅燃耗测定中, ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{148}Nd 获得燃耗结果的修正量分别为+0.2%, +16.40%, -2.75%。采用本方法修正之后, 由 ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{148}Nd 计算的燃耗值的误差小于2.3%, 各自的燃耗值在误差范围内相互符合。

林灿生等^[33]用 ^{137}Cs 为监测体的放化法测定核燃料的燃耗, 建立了磷酸铈分离-氯铂酸

沉淀法分析核燃料溶液中 ^{137}Cs 和 ^{134}Cs 的程序。陈佩贤等^[34]用 ^{144}Ce 作监测体的放化法测定核燃料的燃耗,研究了用HDEHP萃取分离铈,并直接将反萃液制成液体源来测定 ^{144}Ce 含量。杨留成等^[35]用 $4\pi\beta-\gamma$ 符合参数法测定监测体 ^{144}Ce 的放射性活度。

四、超铀元素分析

随着核试验的进行和核电站的建设,相应地开展核燃料后处理工艺,从辐照过的铀中分离铀、钍和钷。研究超铀元素的制备,从辐照过的钷靶或钷靶中分离钷、钷和钷。研究从放射性废液中提取超铀元素,一方面,可以获得有用的超铀元素,另一方面,可以使除去长寿命的 α -放射体后的放射性废物变成为容易处置和安全埋藏的废物。另外,还有重离子加速器制备超铀元素。因此,为了上述的目的,相应地开展了超铀元素分析。

1. 离子交换法分离超铀元素

超铀元素有很强的 α 放射性,特别是 ^{242}Cm ($T_{1/2}=163\text{d}$),其辐解问题比较严重,故采用高压阳离子交换法为宜。它采用细而均匀的树脂,加快了传质过程,提高了分离效率,从而缩短了分离时间,既可降低放射性对树脂和溶液的辐解,减少气体的生成,又可缩小离子交换柱的尺寸,减少试剂用量和废液的体积。同时,在高压下操作稳定,易于实现自动控制和流线监测。魏连生等^[36]采用 α -羟基异丁酸(HIBA)-高压阳离子交换淋洗色谱法从反应堆辐照钷靶及其它铀产品中最终分离和纯化钷和钷。在离子交换过程中采用NaI(Tl)薄晶体 γ 探测器和Si(Au)面垒 α 探测器进行流线监测^[37]。陆兆达等^[38]和陈忠对等^[39]研究了钷(III)和钷(III)阳离子交换分离的淋洗剂 α -羟基- α -甲基丁酸(HMBA)(分离因子为1.71)远较HIBA(分离因子为1.37)优良。魏连生等^[40]研究了高压阳离子交换-HMBA淋洗色谱法分离Am, Cm和Cf。李文新等^[41]研究了HIBA阳离子交换色谱法分离Am, Cm, Cf和Y。魏连生等^[42, 43]研究了用阳离子交换-DTPA-HIBA络合淋洗法对Am, Cm与Pm的分离,也研究了用HIBA梯度淋洗法来改进Am和Cm的分离。

陈耀中等^[44, 45]研究了使用甲醇-硝酸阴离子交换树脂体系从辐照靶中分离钷和钷的工艺流程,又采用高压色谱法分离钷和钷。范明娥等^[46]用HDEHP萃淋树脂在 $\text{pH}=1$ 时吸附钷和钷,然后用 0.1mol/l DTPA+ 1mol/l 乳酸在 $\text{pH}=3$ 时淋洗分离。

朱荣保等^[47]研究了超铀元素分离流程的高灵敏度和定量流线监测方法。NaI(Tl)薄晶体双探头系统对 ^{243}Am 总加入量的灵敏度好于 3700Bq 。Si(Au)面垒监测器对钷、钷浓度测定精度为 $\pm 5\%$ 。还用HPGe和Ge(Li)探测器精确测定浅燃耗钷样品的同位素(^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu)丰度和 ^{241}Am 含量^[48]。乔盛忠等^[49]用Si(Au)面垒型探测器 α 谱仪, $\alpha-\gamma$ 谱仪,高纯锗 γ 谱仪, Si(Li) γ 谱仪,栅网电离室 α 谱仪等探测装置,对在反应堆中辐照钷靶所生成的 ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{243}Cm 和 ^{244}Cm 等核素进行了定性和定量测定。

乔盛忠等^[50]用核物理测量方法测定辐照元件中钷及钷同位素含量,采用Si(Au)面垒型 α 谱仪测定 ^{238}Pu ,根据 ^{241}Pu β 衰变生成的 ^{241}Am ,用 α 谱仪跟踪测量 ^{241}Am 的增量来求得样品中 ^{241}Pu 含量,栅网电离室测定钷样品的衰变率,并借助 γ 能谱法(或质谱法)测定 ^{238}Pu , ^{240}Pu 及 ^{241}Pu 的同位素丰度数据,求得元件中总钷及各同位素含量。另外,还测定了钷源中

铀同位素及其子体^[51]。将铀源中的铀及其子体和其它核素经化学分离后,用Si(Li)面垒型探测器 α 谱仪测定样品中 ^{250}Cf 和 ^{252}Cf 的相对含量,测定 ^{252}Cf 的自发裂变衰变比率及铀流分中铀和其它核素的相对含量;用 α - γ 符合谱仪测定 ^{238}Pu 与 ^{241}Am 的相对含量;用栅网电离室测定铀和铀流分样品的衰变率,最终求得 ^{252}Cf 的量和铀流分中 ^{248}Cm , $^{245}+^{246}\text{Cm}$, $^{243}+^{244}\text{Cm}$, ^{242}Cm , ^{241}Am , ^{238}Pu 的 α 放射性含量。

2. 萃取法分离超铀元素

双配位基有机磷萃取剂N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯(DHDECMP)能够有效地从酸性放射性废液中直接萃取分离回收铀系和镅系元素,DHDECMP在酸性介质中可以定量地萃取铀及超铀元素。赵沪根等研究了用DHDECMP萃取分离Nd(III)^[52],Am(III)^[53],Np(IV)^[54],Pu(IV)以及Pu(IV)-Am(III)^[55]。

范元发等^[56]研究了用TBP萃取分离超铀元素,镅系元素以及Pu(IV)和Am(III)。焦荣洲等^[57]研究了用三烷基(C_6-C_8)氧膦(TRPO)以强放废液中萃取铀系和镅系元素。

HDEHP作为萃取剂,萃取平衡时间短,可在水相酸度较宽的范围内萃取Pu,辐照稳定性好。在合适的条件下用HDEHP萃取Pu(IV),既可定量回收铀,又可使铀与超铀元素、镅系元素得到满意的分离。汪瑞珍等^[58]研究了用HDEHP萃取Pu(IV)。张祖逸等^[59]研究了在甲醇-硝酸混合介质中用HDEHP萃取法测定Pu中Am,以及分离测定Cm中Cf和Cf, Cm, Pu中Np^[60]。周金中等^[61]研究了用HDEHP萃取分离Am和Eu。胡家贞等^[62]研究了用HDEHP从DTPA-乳酸- NO_3 -体系中萃取分离铀系和镅系元素。HDEHP能从pH1.0—1.5的DTPA-乳酸水相中共萃取铀系和镅系元素,使它们与裂片元素Pu, Fe, Al和Na等分离。而用pH3.0—3.5的DTPA-乳酸溶液能有效地从有机相中络合反萃铀系元素,而达到铀系和镅系元素组分离。居崇华等^[63]研究了用1-甲基庚基苯膦酸萃取Cf和Cm,对Cf和Cm的分离系数(70)要比HDEHP的分离系数(39)大得多。

张祖逸等^[64]用PMBP-二甲苯从硝酸溶液中萃取镅、铀,分离测定大量Am中的小量铀。施^[65]肅等研究用PMBP萃取铀。

魏启慧等^[66]对辐照铀元件溶液中的铀,用三异辛胺萃取,抗坏血酸反萃取,直接在反萃液中电沉积制源,用 α 能谱法测定。张力争等^[67]研究了用季胺盐萃取分离Am和Cm,萃取时加入 LiNO_3 作为盐析剂可以提高分配比;加入络合剂DTPA,组成“推拉”体系,提高了Am和Cm的分离因子。

亚砷不仅类似TBP,而且比TBP具有更好的萃取性能,其辐解产物不象TBP那样对裂片元素有强的亲合力,因此人们探索试验以亚砷取代核燃料后处理萃取流程中所用的TBP的可能性。朱国辉和张先梓以二辛基亚砷(DOSO)-二甲苯作萃取剂,系统地研究了它从硝酸溶液中萃取铀、铀、钍、镭^[68]、镭^[69]和主要裂片元素及其受辐照的影响^[70]。DOSO对上述元素的萃取行为类似于TBP,但萃取分配比要比TBP的高,特别是对铀的萃取比TBP的高很多,尤其在低酸时甚至可以高过一个数量级。另外,还研究了DOSO-TBP对Am的协同萃取。

林璧鉴等^[71]研究了从强放废液中提取铀系和镅系元素工艺流程中Am(Cm)的测定。采用PMBP-TOPO/环己烷溶液协同萃取Am(Cm),以二甲苯稀释有机相,用DTPA-乳酸溶液定量反萃Am(Cm),再用HDEHP萃取Am(Cm)与稀土元素分离,最后制源,测量 α 放射

性活度。居克飞等^[72]用 P_{533} -TBP混合萃取剂提取分离镅和稀土元素。 P_{533} 是一种以含 C_{14} 为主的磷酸单烷酯 $[(RO)P(O)(OH)_2]$,具有水溶性小、化学稳定性好、毒性低的优点,在酸性水溶液中, P_{533} 的萃取能力比HDEHP强,可望不必脱硝从 1mol/l HNO_3 废液中萃取镅和稀土,用DTPA-乳酸反萃镅,最后用 HNO_3 反萃稀土。

蒋法顺等^[73]研究用多种冠醚萃取铀、钚、镅和铯,发现二环己基18-冠-6能从硝酸中有效地萃取 $Pu(IV)$, $U(IV)$ 和 $U(VI)$ 。

3. 萃取色谱法分离超铀元素

居崇华等^[74]研究了用1-甲基庚基苯膦酸/红藻土的萃取色谱法分离Cf和Cm。蒋法顺等^[75]研究了用HDEHP作为固定相, DTPA-乳酸作为淋洗剂的萃取色谱分离锕系和镧系元素。范元发等^[76]研究了TBP萃取色谱法从镅中分离钚及从镧系元素中分离锕系元素。

鲍梦熊等^[77]研究了用磷酸三(2-乙基己基)酯(TIOP)作为固定相, 硝酸等作为流动相的萃取色谱法分离 $Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$, $Np(V)$ 不被TIOP-硅胶柱吸附, $Np(IV)$ 和 $Np(VI)$ 分别用 $HNO_3 + HF$ 和 $HNO_3 + HF + Fe(NH_4SO_3)_3$ 洗脱而达到定量分离, 并且用TIOP萃淋树脂来分离 $Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$, 得到同样满意的结果。陈云东等^[78]研究了用TBP萃取色谱-阴离子交换法分离测定 $Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$, 成功地测定了低浓铀高燃耗燃料液中Np的价态。范元发等^[79]研究了用PMBP-TOPO为协萃剂的萃取色谱法分离测定镅。先用 Ag^+ 离子催化 $(NH_4)_2S_2O_8$ 氧化Am(III), 将溶液通过PMBP-TOPO/环己烷吸附在聚三氟氯乙烯(Kel-F)柱子, 3价超钚元素、镧系元素和裂变产物被吸附在柱上而与镅分离。

李卯庚等^[80]以 ^{238}Pu 作为稀释剂, 用同位素稀释 α 能谱法测定纳克(ng)量级钚, 准确度可达 $\pm 2.5\%$ 。范元发等^[81]用液体闪烁计数法测定钚、镅、镧, 以PPO-POPOP-萘-二氧六环为闪烁液, 甲醇为助溶剂, 在液体闪烁计数器上测定含盐溶液及有机介质中的 ^{238}Pu , ^{244}Cm , ^{252}Cf 。

五、环境放射性分析^[82]

钾和铀、钍系列是属于天然放射性, 而人工放射性物质是来自核试验和核设施。环境放射性分析对于地球化学研究和环境的放射性污染监测及辐射对人体影响的评价, 具有重要的意义。自50年代后半期起, 核试验造成世界规模的放射性污染, 特别是1979年美国三里岛核电站事故和1986年苏联切尔诺贝利核电站事故引起全世界人们的关注, 环境放射性分析得到迅速的发展。现在, 对于核电站等核设施周围的放射性监测, 必须迅速地开发灵敏、可靠的分析方法, 对环境中预计会累积的 ^{99}Tc , ^{129}I 等核素的分析也应给予高度的重视。

1. 样品的预处理

环境样品中的放射性浓度极低, 因此在测定前必须进行样品的浓缩、分离和纯化等预处理操作。河村^[83]综述了放射化学分离的溶剂萃取法。渡利^[84]综述了吸附捕集法, 着重介绍了水样品中放射性核素的浓缩。

一般沉淀分离法反应快, 操作简单。Nakaoka^[85]采用氢氧化物共沉淀捕集核设施附近

海水中的 ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{140}La 。Weiss等^[80]在管道引入的海水中加入氢氧化铵, 在15分钟内处理3000l海水。

无机离子交换剂可用来选择捕集放射性核素。无机离子交换剂有磷钼酸铵 (AMP)、亚铁氰化钴钾 (KCFC) 和二氧化锰等。Mackenzie^[87]用 KCFC 粉末柱捕集 ^{134}Cs 和 ^{137}Cs , Nakaoka^[88]用载有AMP的非离子型大网结构树脂捕集 ^{134}Cs 和 ^{137}Cs 。Yamagata等^[89, 90]用二氧化锰作为捕集剂捕集海水中的 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{144}Ce 。Nazaki^[91]用附着二氧化锰的丙烯纤维长期放在深海水中捕集钍, 方法简便, 引人注目。

2. 人工放射性核素分析

(1) **放射性钴的分析** ^{60}Co ($T_{1/2}=5.27\text{a}$) 是沸水堆中放出的主要核素, 可用低本底 β 计数装置或液体闪烁计数器测定, 也可用NaI(Tl) 探测器或Ge探测器测定。如Jennings等^[92]用硫氰酸-甲异丁酮萃取沉积物中的 ^{60}Co 并测定, 用 $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 求回收率。佐藤等^[93]用1-亚硝基-2-萘酚萃取分离海产生物中的 ^{60}Co , 再用液体闪烁计数法测定。Nakaoka^[85]用NaI(Tl) 或Ge探测器多元素同时测定海水中的 ^{60}Co 。坂东^[94]评述了环境样品中放射性钴的分析方法。

(2) **放射性锶和铯的分析** 放射性锶中 ^{89}Sr 和 ^{90}Sr 是裂变产物的代表性核素, 是纯 β 放射体。锶的化学性质与钙相似, 易为人骨所吸收, 故为剂量评价上的重要核素。一般样品多含有钙, 常用去污系数高的发烟硝酸法分析。但是使用发烟硝酸有害健康, 人们研究了许多取代发烟硝酸法的分析方法。用离子交换, 溶剂萃取法等分离出放射化学纯的 ^{90}Sr 或与 ^{90}Sr 放射平衡的 ^{90}Y , 然后再用 β 计数装置或液体闪烁计数器测定。

庄慧娥等^[95]提出柱上沉淀法快速浓集、分离和测定排放水中的 ^{90}Sr 。预先将锶的沉淀剂玫瑰红酸钠吸附于大孔阴离子交换树脂柱上, 当水样通过柱时, 锶被沉淀在柱上而浓集, 然后用HEDTA溶液溶解下来, 测量 β 放射性。杨惠钟^[96]用二环己基-18-冠-6-二甲苯作为萃取剂, 用低本底 β 计数装置测定沉降灰、奶类、肉类、蔬菜等环境样品中 ^{90}Sr 。陈炳坤等^[97]用HDEHP萃淋树脂分离测定尿中 ^{90}Sr 。尿样品中加入钇和锶载体, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀, 用 HNO_3 溶解, 试料通过HDEHP萃淋树脂柱被吸附, 用 HNO_3 解吸钇, 所得解吸液以饱和草酸沉淀, 制源, 进行低本底 β 测量。

^{137}Cs 具有0.662MeV的 γ 线可用于分析。环境样品可直接或用AMP, KCFC等无机离子交换剂吸附后用Ge探测器测定。为了提高灵敏度也常用放射化学分离和 β 线测量。于长运等^[98]报道了环境样品中 ^{137}Cs 的测定方法, 经炭化灰化的样品, 加入铯载体, 用酸浸取和亚铁氰化钴钾选择性吸附铯, 灼烧KCFC, 用水浸取并蒸发浓缩, 以碘钼酸铯形式沉淀, 制源, 用低本底 β 测量仪测量。

(3) **放射性碘的分析** ^{129}I ($T_{1/2}=1.6\times 10^7\text{a}$) 和 ^{131}I ($T_{1/2}=8.0\text{d}$) 是由核试验和核电站等放出到环境中, 再由牧草到牛奶, 海水到海藻的途径, 为人的甲状腺所摄取。为此, 它是剂量评价上的重要核素。

^{131}I 衰变时放出 β 线和 γ 线, 可用 β 计数装置, 液体闪烁计数器, NaI(Tl) 探测器或Ge探测器测量。魏宗源等^[99]报道了燃烧预处理-四氯化碳萃取快速测定放射性碘, 推荐用富氧燃烧法代替过去的炭化灰化及碱熔融处理的方法, 使样品预处理时间由2h缩短到30min。

^{129}I 衰变时放出最大能量150keV的 β 线, 39.6keV的 γ 线和Xe的X线。 ^{129}I 的半衰期非常长, 其比放射性极低(6920Bq/mg)。因此, 直接测量 β 线, γ 线或X线的方法灵敏度低(约0.037Bq), 对环境水平的 ^{129}I 检出有困难。幸而 ^{129}I 的热中子活化截面大(28b), 生成的 ^{130}I 的半衰期为12.4h, 可以测量其 γ 线。Aumann^[100]采用Ge探测器和NaI(Tl)探测器同时计数法测量, 其检出限为 $3.7 \times 10^{-7}\text{Bq}$ 。

(4) **超铀元素分析** 环境中存在的超铀元素中引人注目的核素是 $^{239}\text{Pu}(T_{1/2}=2.4 \times 10^4\text{a})$, $^{240}\text{Pu}(T_{1/2}=6.6 \times 10^3\text{a})$ 和由 ^{241}Pu 衰变生成的 $^{241}\text{Am}(T_{1/2}=433\text{a})$, 这些核素放出 α 线, 低能 γ 线和LX线, 可用面垒型Si半导体探测器, 液体闪烁计数器, 低能光子谱仪进行测定。

刘书田^[101]综述了环境样品中 α 核素的同时测定, 它包括化学分离- α 能谱法测定“总 α ”的直接测定法和液体闪烁计数法。张寿华等^[102]用磷酸铋沉淀载带-阴离子交换法测定食品中的 ^{239}Pu , 方法中采用了微型阴离子交换柱和 α 低本底测量仪。曾继述等^[103]用阴离子交换柱分离铀, 电沉积制源, 用金面垒型探测器测定铀, 利用 ^{238}Pu 指示剂求全程的化学产额。李云龙^[104]用放射法测定土壤中的镅, 土壤样品用 HNO_3 消煮浸取镅, 用HDEHP- $\text{P}_2\text{O}_5\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 定量萃取镅, 电沉积制源, 用低本底 α 计数器测量。陈炳坤等^[105]报道了粪及组织中铀的测定, 将样品湿法消化, 用萃取色谱法分离测定。

(5) ^{99}Tc , ^{135}Cd 和 ^{85}Kr 人工放射性核素分析 $^{99}\text{Tc}(T_{1/2}=2.1 \times 10^5\text{a})$ 是从核试验, 核燃料后处理厂中放出, 而预期为长期累积的核素, 它的分析比较困难, 因为求化学产额没有稳定的同位素, 其氧化物具有挥发性, 不能进行灰化处理以及 ^{99}Tc 是纯 β 放射体, 一般必须制成放化纯。

Holm等^[106]用 ^{99}Mo 的子体 $^{99\text{m}}\text{Tc}(T_{1/2}=6\text{h})$ 作为示踪剂; 用TOA-二甲苯萃取, 电沉积制源, 用Si探测器测定。Riley等^[107]用阴离子交换法从海水、海藻中分离 ^{99}Tc 后, 用甲基乙基酮萃取, 电沉积制源, 其回收率在90%以上。

$^{135}\text{Cd}(T_{1/2}=14.6\text{a})$ 是核试验生成的核素, 可以在核试验实施区的海底土中检出。Palagyi等^[108]用氢氧化铁共沉淀法捕集, 再用盐酸体系阴离子交换法分离后, 从水样中以硫化铜沉淀, 用 β 计数装置测定, 检出灵敏度为 $5.5 \times 10^{-5}\text{Bq/l}$ 。

^{85}Kr 是放射性惰性气体, 是从核试验、核电站、核燃料后处理厂环境中放出, Okai等^[109]用活性炭阱吸收大气中的 ^{85}Kr , 再通过活性炭和分子筛的混合物阱, 用气体色谱法从其它气体成分中分出纯化, 液体闪烁计数器测定, 0.5m^3 气体处理3h。

3. 天然放射性核素的分析

(1) **铀、钍同位素的分析** 自然界中存在的铀同位素有 $^{238}\text{U}(T_{1/2}=4.47 \times 10^9\text{a})$, $^{234}\text{U}(T_{1/2}=2.45 \times 10^5\text{a})$, $^{235}\text{U}(T_{1/2}=7.04 \times 10^8\text{a})$; 钍的同位素有 $^{232}\text{Th}(T_{1/2}=1.41 \times 10^{10}\text{a})$, $^{228}\text{Th}(T_{1/2}=1.91\text{a})$, $^{234}\text{Th}(T_{1/2}=24\text{d})$, $^{230}\text{Th}(T_{1/2}=8.0 \times 10^4\text{a})$, $^{231}\text{Th}(T_{1/2}=25.5\text{h})$, $^{227}\text{Th}(T_{1/2}=18.7\text{d})$ 。除 ^{231}Th 和 ^{234}Th 外, 上述这些同位素都放出 α 粒子, 故一般分析都可用离子交换、溶剂萃取等放化分离纯化, 电沉积制源, 进行 α 能谱法测定。

陈志盛^[110]用胺类萃取剂 N_2S_5 的萃取色谱法连续测定土壤中Th, U和 ^{226}Ra 。莫素珍等^[111]采用磷酸铋共沉淀分离比色测定人尿中的钍。翟鹏济等^[112]用裂变径迹探测器测定

自来水中痕量铀。强亦忠等^[113]用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀-TBP萃淋树脂色谱法分离联合测定环境水中的U、Th和 ^{226}Ra 。U和Th的检测下限为 $7 \times 10^{-8} \text{g/l}$, ^{226}Ra 的检测下限为 $1.7 \times 10^{-3} \text{Bq/l}$ 。

(2) **镭同位素的分析** 自然界中存在的同位素有 $^{223}\text{Ra}(T_{1/2}=27.0\text{d})$, $^{224}\text{Ra}(T_{1/2}=3.66\text{d})$, $^{226}\text{Ra}(T_{1/2}=1600\text{a})$, $^{228}\text{Ra}(T_{1/2}=5.76\text{a})$ 。除 ^{228}Ra 以外, 它们都是 α 放射体, 其中半衰期最长的 ^{226}Ra 是环境放射性中最引人注意的核素。镭的分析方法大致可分为三类: (a) 直接测量镭所放出的 α 粒子; (b) 由镭生成的放射性稀有气体 $^{222}\text{Rn}(T_{1/2}=3.8\text{d})$ 或 $^{220}\text{Rn}(T_{1/2}=54.5\text{a})$ 的测定; (c) 镭及其衰变产物的 γ 射线测定。

陆龙根用混合制样法测定环境样品中低水平镭^[114], BaSO_4 沉淀法联合测定水和食品等环境样品中 ^{224}Ra 及 ^{226}Ra ^[115]。诸洪达等^[116]提出了 ^{226}Ra , ^{228}Ra 和 ^{224}Ra 联合测定的方法, 首先采用循环射气法直接从样品溶液中测定 ^{224}Ra 含量, 然后经硫酸钡共沉淀分离镭, 放置2d, 用HDEHP-庚烷萃取 ^{228}Ra 的子体 ^{228}Ac , 然后通过测量 ^{228}Ac 的 β 放射性, 计算 ^{228}Ra 含量; 最后将 BaSO_4 沉淀溶于碱性EDTA钠盐溶液中, 用射气法测定 ^{226}Ra 含量。焉文祉等^[117]用射气闪烁法测定煤中 ^{226}Ra , 通过 ^{226}Ra 的子体 ^{222}Rn α 粒子由闪烁室壁上的ZnS探测器测定。

(3) **^{210}Pb , ^{210}Po 和 ^{231}Pa 的天然放射性核素的分析** ^{210}Pb 和 ^{210}Po 是 ^{238}U 衰变生成的核素, 放射性毒性仅次于 ^{226}Ra , ^{228}Ra , 故必须严格控制在空气、水中的浓度。 ^{231}Pa 是 ^{235}U 衰变生成的核素, 是从铀采矿环境中放出的。

曾而康等^[118]分析了入发中的 ^{210}Po 含量, 用铜片自沉积 ^{210}Po , 以 $\text{Si}(\text{Au})$ 面垒型探测器进行 α 测量。方法对入发样品实际可测下限为 0.001Bq/g 。费星辉^[119]测定了生物样品中 ^{210}Po 。生物样品经预处理后自沉积制源, 用低本底 α 探测仪进行测量。傅金昇^[120]测定环境水中的 ^{210}Po , 以氢氧化铁做载体, 碳酸钙共沉淀 ^{210}Po , 再自沉积制源, 用低本底 $\text{Si}(\text{Au})$ 面垒型探测器测定。

Gies等^[121]用盐酸阴离子交换法分离生物样品中 ^{231}Pa , 最后用Aliquat 336萃取, 用液体闪烁计数法测定。

参 考 文 献

- [1] 罗文宗, 陈连仲编, 放射化学分析, 科学出版社, 北京, 1988年, 第1页。
- [2] Ehmann, W.D. and Yates, S.W., *Anal. Chem.*, 58 (5), 49R, (1986)。
- [3] Ehmann, W.D. and Yates, S.W., *Anal. Chem.*, 60 (12), 42R (1988)。
- [4] 《分析》编辑部, 分析(日文), (12), 519 (1988)。
- [5] 铃木信男, 井村久则, 分析(日文), (2), 106 (1987)。
- [6] 辻章夫, 前田昌子, 分析(日文), (7), 495 (1980)。
- [7] 榎井兵一郎, 竹下荣子, 分析(日文), (4), 255 (1980)。
- [8] 叶维新, 核技术, (7) 1 (1987)。
- [9] 氏平佑辅, 村野贵美, 分析(日文), (11), 805 (1986)。
- [10] 氏平佑辅, 半田有通, 分析(日文), (12) 866 (1980)。
- [11] 夏之复, 核技术, (12), 1 (1988)。
- [12] 郭仕伦, 核技术, (9), 1 (1988)。
- [13] 原子能研究所裂变产物组, 核化学与放射化学, (4), 193 (1980)。
- [14] 李文新等, 核化学与放射化学, (1), 9 (1980)。
- [15] 李文新等, 核化学与放射化学, (2), 176 (1983)。
- [16] 李泽等, 原子核物理, (2), 97 (1985)。
- [17] 原子能研究所裂变产物组, 核化学与放射化学, (3), 183 (1984)。

- [18] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, (1), 1 (1985)。
- [19] 苏树新等, 中国原子能科学研究院年报, 83 (1987)。
- [20] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, (4), 229 (1984)。
- [21] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, (1), 1 (1980)。
- [22] Qi Linkun et al., Proceedings of the International Conference of Nuclear Data on Science and Technology, Nito, Japan, 1988, p. 973.
- [23] 原子能研究所裂变产额组, 核化学与放射化学, (1), 44 (1982)。
- [24] 陈庆江等, 原子能科学技术, (2), 161 (1986)。
- [25] 沈林兴等, 原子能科学技术, (3), 311 (1981)。
- [26] 贺先运, 种培基, 原子能科学技术, (1), 122 (1980)。
- [27] 种培基, 贺先运, 原子能科学技术, (1), 125 (1980)。
- [28] 陈庆江, 杨景霞, 原子能科学技术, (1), 128 (1980)。
- [29] 陈庆江, 原子能科学技术, (1), 31 (1983)。
- [30] 能耗测定专刊, 原子力学志, 15, 361 (1973)。
- [31] 1986 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.02, 1986.
- [32] 朱荣保等, 原子能科学技术, (3), 277 (1985)。
- [33] 林灿生等, 核化学与放射化学, (3), 233 (1983)。
- [33] 陈佩贤等, 原子能科学技术, (2), 167 (1984)。
- [35] 杨留成等, 原子能科学技术, (2), 231 (1981)。
- [36] 魏连生等, 原子能科学技术, (3), 257 (1981)。
- [37] 朱荣保等, 原子能科学技术, (4), 315 (1977)。
- [38] 陆兆达等, 核化学与放射化学, (2), 65 (1982)。
- [39] 陈忠对等, 核化学与放射化学, (2), 78 (1988)。
- [40] 魏连生等, 核化学与放射化学, (1), 58 (1988)。
- [41] 李文新等, 核化学与放射化学, (2), 65 (1980)。
- [42] 魏连生, 张秀福, 原子能科学技术, (3), 340 (1986)。
- [43] 魏连生等, 原子能科学技术 (5), 613 (1983)。
- [44] 陈耀中等, 核化学与放射化学, (3), 117 (1981)。
- [45] 陈耀中等, 核化学与放射化学, (3), 177 (1982)。
- [46] 范明娥, 卢百铿, 核化学与放射化学, (1), 50 (1983)。
- [47] 朱荣保等, 原子能科学技术, (3), 274 (1981)。
- [48] 朱荣保等, 原子能科学技术, (6), 673 (1983)。
- [49] 乔盛忠, 佟伯庭, 原子能科学技术, (5), 521 (1980)。
- [50] 乔盛忠, 刘亨军, 原子能科学技术, (1), 47 (1985)。
- [51] 乔盛忠, 刘亨军, 原子能科学技术, (1) 18 (1983)。
- [52] 杨学先, 叶玉星, 原子能科学技术, (5), 599 (1983)。
- [53] 赵沪根等, 原子能科学技术, (3), 332 (1983)。
- [54] 赵沪根, 杨学先, 核化学与放射化学, (2), 116 (1985)。
- [55] 赵沪根等, 核化学与放射化学, (4), 236 (1984)。
- [56] 范元发等, 原子能科学技术 (4), 403 (1985)。
- [57] 焦荣洲等, 核化学与放射化学, (2), 65 (1985)。
- [58] 汪瑞珍等, 原子能科学技术, (3), 265 (1981)。
- [59] 张祖逸, 钟家华, 原子能科学技术, (5), 605 (1983)。
- [60] 张祖逸, 钟家华, 原子能科学技术, (3), 262 (1984)。
- [61] 周金中等, 核化学与放射化学, (1), 57 (1979)。
- [62] 胡家贞等, 原子能科学技术, (1), 1 (1981)。

- [63] 居崇华等, 核化学与放射化学, (3), 186 (1982).
- [64] 张祖逸, 钟家华, 核化学与放射化学, (3), 180 (1981).
- [65] 施燕等, 原子能科学技术, (4), 376 (1980).
- [66] 魏启慧, 高晶荣, 核化学与放射化学, (3), 178 (1984).
- [67] 张力争, 汪瑞珍, 原子能科学技术, (2), 145 (1983).
- [68] 朱国辉, 张先梓, 原子能科学技术, (4), 451 (1983).
- [69] 朱国辉, 原子能科学技术, (4), 475 (1987).
- [70] 张先梓, 朱国辉, 原子能科学技术, (1), 1 (1984).
- [71] 林璧鉴等, 原子能科学技术, (4), 408 (1985).
- [72] 居克飞等, 原子能科学技术, (3), 354 (1985).
- [73] 蒋法顺, 胡家贞, 原子能科学技术, (1), 40 (1983).
- [74] 居崇华等, 原子能科学技术, (3), 316 (1985).
- [75] 蒋法顺等, 原子能科学技术, (6), 651 (1980).
- [76] 范元发等, 原子能科学技术, (4), 480 (1987).
- [77] 鲍梦熊等, 原子能科学技术, (6), 696 (1983).
- [78] 陈云东等, 原子能科学技术, (3), 267 (1984).
- [79] 范元发等, 原子能科学技术, (4), 392 (1981).
- [80] 李卯庚等, 原子能科学技术, (5), 578 (1982).
- [81] 范元发等, 原子能科学技术, (3), 320 (1985).
- [82] 樋口英雄, 分析 (日文), (2), 110 (1985).
- [83] 河村正一, *Radioisotopes*, 32, 506 (1983).
- [84] 渡利一天, *Radioisotopes*, 32, 567 (1983).
- [85] Nakaoka A. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 18, 360 (1981).
- [86] Weiss, M.V. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 81, 263 (1984).
- [87] Mackenzie, A.B. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 48, 29 (1979).
- [88] Nakaoka, A. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 56, 13 (1980).
- [89] Yamagata, N. and Iwashima, K., *Nature*, 200, 52 (1963).
- [90] Wang, J.M. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 76, 105 (1983).
- [91] Nazaki, Y., *J. Oceanol. Soc. Jpn*, 39, 129 (1983).
- [92] Jennings, C.D. and Beasley, T.M., *Talanta*, 29, 871 (1982).
- [93] 佐藤兼章等, *Radioisotopes*, 23, 285 (1987).
- [94] 坂东昭次, *Radioisotopes*, 32, 297 (1983).
- [95] 庄慧斌, 姜耀中, 核化学与放射化学, (3), 191 (1981).
- [96] 杨惠钟, 核化学与放射化学, (3), 186 (1984).
- [97] 陈炳坤, 徐剑英, 核化学与放射化学, (1), 38 (1987).
- [98] 于长运等, 原子能科学技术, (2), 161 (1979).
- [99] 魏宗源等, 原子能科学技术, (6), 725 (1981).
- [100] Aumann, D.C. et al., *Radiachim. Acta*, 29, 209 (1981).
- [101] 刘书田, 核技术, (4), 1 (1980).
- [102] 张寿华等, 原子能科学技术, (4), 463 (1982).
- [103] 曾继述等, 原子能科学技术, (4), 392 (1985).
- [104] 李云龙, 原子能科学技术, (2), 243 (1986).
- [105] 陈炳坤, 耿辉, 原子能科学技术, (2), 199 (1988).
- [106] Holm, E. et al., *Method of Low-Level Counting and Spectrometry*, IAEA-SM-252/16, 1981, p.277.
- [107] Riley, J.P. and Siddiqui, S.A., *Anal. chim. Acta*, 139, 167 (1982).

- [108] Palagi, S. and Larsen, R.P., *J. Radioanal. Chem.*, **80**, 141 (1983) .
- [109] Okai, T. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **81**, 161 (1984) .
- [110] 陈志盛, 核技术, (1), 46 (1980) .
- [111] 莫素珍等, 核技术, (4), 50 (1980) .
- [112] 翟鹏济, 核化学与放射化学, (1), 63 (1983) .
- [113] 强亦忠等, 核化学与放射化学, (4), 230 (1986) .
- [114] 陆龙根, 原子能科学技术, (2), 220 (1981) .
- [115] 陆龙根, 原子能科学技术, (2), 211 (1984) .
- [116] 诸洪达等, 原子能科学技术, (2), 187 (1982) .
- [117] 焉文社等, 原子能科学技术, (4), 497 (1983) .
- [118] 曾而康等, 核化学与放射化学, (2), 126 (1980) .
- [119] 费星辉, 原子能科学技术, (1), 35 (1982) .
- [120] 傅金昇, 原子能科学技术, (2), 129 (1981) .
- [121] Gies, R.A. et. al, *Health Phys.*, **46**, 928 (1984) .

SOME PROGRESS OF RADIOCHEMICAL ANALYSIS IN RECENT YEARS

LUO WENZONG

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

Since the last ten years, the progress of radiochemical analysis in the determination of fission yields, the determination of burn-up, and other analytical measurements are reviewed.

Key words Radiochemical analysis, Determination of fission yields, Determination of burn-up, Transuranium analysis, Environmental radioactivity analysis.

(上接第228页, Continued from p.228)

world, with focus on decreasing the amount of radioactive wastes; developing decontamination and decommissioning technology; conscientious solution for radioactive waste disposal; carrying out social services of waste treatment; and quality assurance etc. Besides, comments and suggestions are presented.

Key words Radioactive waste management, Radioactive waste treatment, Radioactive waste disposal.